

## 体心正方晶ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>単結晶の磁性と超伝導の研究

著者	岩崎 秀夫
号	887
発行年	1984
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/24659">http://hdl.handle.net/10097/24659</a>

氏名・(本籍)	いわ 岩	さき 崎	ひで 秀	お 夫
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	887	号	
学位授与年月日	昭和59年	4月	25日	
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻			
学位論文題目	体心正方晶 $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ 単結晶の磁性と超伝導の研究			
論文審査委員	(主査) 教授 武藤 芳雄      教授 立木 昌 教授 大塚 泰一郎			

## 論文目次

### 第1章 序論

- §1-1 稀薄合金における磁性と超伝導
- §1-2 稀土類三元化合物超伝導体
- §1-3  $\text{LuRu}_4\text{B}_4$ 型、及び  $\text{CeCo}_4\text{B}_4$  型の結晶構造
- §1-4 擬三元 bct  $(\text{RE})(\text{Rh}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{B}_4$  化合物
- §1-5 bct 相と pt 相の  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$
- §1-6 本研究の目的

### 第2章 試料作成と実験方法

- §2-1 試料作成方法
- §2-2 実験方法

### 第3章 実験結果

- §3-1 bct  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  単結晶の転移温度と比抵抗
- §3-2 磁化

§ 3－3 上部臨界磁場  $H_{c2}$  の異方性

§ 3－4 bct  $\text{LuRh}_4\text{B}_4$  の  $H_{c2}$

#### 第 4 章 考 察

§ 4－1 四回対称性をもつ結晶における磁気異方性

§ 4－2 bct  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の磁化過程

§ 4－3 上部臨界磁場  $H_{c2}$  の理論

§ 4－4 bct  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の  $H_{c2}$  の異方性

§ 4－5  $T_N$  以下での超伝導と磁気秩序の共存

#### 第 5 章 ま と め

付 録

謝 辞

参考文献

図の説明

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

磁性と超伝導という互いに他を抑制する二つの秩序状態が同一物質で共存するかという問題の研究は、1970年代後半に稀土類イオンを格子点上に含む三元化合物超伝導体の発見により活発化した。このような物質は『磁性超伝導体』と呼ばれている。磁性超伝導体の代表的化合物として (RE)Rh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> (RE: 稀土類) があり、現在三種類の結晶構造の存在が知られている。単純正方晶 (pt) の ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> は強磁性超伝導体として最も有名な化合物である。我々は体心正方晶 (bct) の ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> の存在を見出し、これが反強磁性超伝導体であることを示した。

磁性超伝導体は、単結晶を得ることが非常に困難であり、特に反強磁性超伝導体では、単結晶を用いての研究は皆無であった。本研究において反強磁性超伝導体 bct ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 単結晶の作成に成功し、磁化、電気抵抗、交流帯磁率の測定を 10mK~20K の温度範囲で行なった。そして bct ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> の超伝導的、磁氣的性質、また両者の相関を明らかにすることを研究の目的とした。

## 第2章 試料作成と実験方法

単結晶は次のようにして得た。粉末状の Rh と B をよくまぜ板状にプレスする。これを焼結し化合物 RhB を作る。かたまりの Er と RhB を 1 : 4 の比で高周波溶解し ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> のかたまりを得る。結晶の方位決定と試料切り出しには背面ラウエ法を用いた。測定試料の大きさは 1.95×1.25×0.5mm<sup>3</sup> である。この試料を用いて磁化、電気抵抗、交流帯磁率の測定を行なった。磁化は、1.7K 以上の温度では振動試料磁化測定装置で、1.3K 以下では積分法で測定した。電気抵抗は交流四端子法、交流帯磁率は Hartshorn bridge 法で測定した。

## 第3章 実験結果

この試料は、超伝導転移温度は  $T_c = 7.80\text{K}$ 、ネール温度は  $T_N \simeq 0.65\text{K}$  である。また、残留抵抗は  $\rho_0 \simeq 65\mu\Omega\text{-cm}$ 、残留抵抗は  $\text{RRR} = 1.7$  である。

常磁性状態での磁化から次のことがわかる。[001] 方向の磁化は強くおさえられ、c 軸は強い磁化困難軸である。また正方晶 c 面内にある [100], [110] 方向では、低磁場での磁化は一致するが、高磁場では、[110] 方向の増加は抑えられ [100] と [110] 方向の磁化は異方的となる。これは、c 面内での四回対称の磁気異方性に由来するものであり [100] が磁化容易軸、[110] が c 面内での磁化困難軸である。1.7K, 56KOe での磁化の大きさは、 $M_{[100]} = 5.3\mu_B/\text{Er}$ ,  $M_{[110]} = 4.4\mu_B/\text{Er}$ ,  $M_{[061]} = 2.2\mu_B/\text{Er}$  である。

図 1 に示すように、 $T_N$  以下での磁化はメタ磁性を示す。[100] 方向においては、磁化は磁場  $H_1$  と  $H_3$  で 2 段の飛びを示す。この飛びは磁場上昇と下降の間に大きなヒステリシスをとる。1 段目の飛びが終わったところでの磁化は、2 段目の飛びが終わったところでの飽和磁化 ( $M_0$ ) の半分である。すなわち中間状態として  $M_0/2$  の磁化を持つフェリ磁性状態が存在する。

[010]方向においても同様に磁化は2段の飛びを示す。ただし、転移の幅が広くなり、 $H_1$ ,  $H_2$ の値が大きくなっており、何らかの原因で、[100]と[010]に非対等性が見える。後に述べる $H_{c2}$ の結果と考え合わせるとこの試料では、[100]を磁化最容易軸とする単一磁区の反強磁性が実現すると考えられる。一方、[110]方向の磁化は、一段の飛びのみを示す(図1(b))。磁化の飛びの終わったところでの磁化の大きさは、 $M_0$ と $M_0/2$ のちょうど中間の値である。より高磁場では、磁化は磁場の増加とともに徐々に増加する。[100], [010]方向での $H_1$ , [110]方向での $H_2$ 直下の磁場領域で磁化の減少が観測される。この現象がどのような原因で起こるかは、明らかでない。

磁性超伝導体では、磁気異方性が超伝導的性質に反映することが予想される。図2に[100], [110], [001]方向の $H_{c2}$ を示す。c軸方向は、反磁場の効果が大きいいため、その補正を行ない $H_{c2}$ は点線で示す。磁化困難軸である[001]方向の $H_{c2}$ はc面内のものに比べて極端に大きい。また、c面内においても $H_{c2}$ には異方性が観測される。 $T_c$ 直下の温度では、 $H_{c2}$ の異方性はほぼゼロであるが、温度の低下とともに、大きな四回対称の異方性が現われる( $T > T_N$ )。磁化容易軸である[100], [010]方向に極小が、磁化困難軸である[110],  $\bar{1}\bar{1}0$ 方向に極大がある。ただし、厳密には $H_{c2}[010] > H_{c2}[100]$ である。 $T_N$ 以下では、四回対称性は消え、複雑な二回対称性を示す。[010]方向での極小はなくなり、[100]方向でのみ極小を示す。図2からもわかるように[100]と[001], [100]と[110]方向の $H_{c2}$ の異方性は強い温度依存性をもつ。さらに特徴的なことは、c面内では $H_{c2}$ における磁化の大きさ $M(H_{c2})$ はほぼ等しい。これは[100], [110]方向での $H_{c2}$ は、外部磁場によってではなくある一定の大きさの磁化が生じることによって決定されることを示している。なお、どの温度においても $H_{c2}$ が高い[110]方向での $M(H_{c2})$ が若干小さいという傾向を示す。

## 第4章 考 察

### (1) $T_N$ 以下での磁化過程

$T_N$  以下、c面内で観測されたメタ磁性は、四回対称の磁気異方性を考慮した四つの部分格子モデルで説明される。このようなメタ磁性は、磁気異方性エネルギーが交換相互作用よりも大きいときに起こるが、今の場合[100]と[010]の二つの方向に容易軸があるため、スピンの互いに $90^\circ$ の角度をなすようなスピン構造を考慮する必要がある。磁化最容易軸は[100]であり、反強磁性状態では二つの部分格子は[100]方向を、他の二つの部分格子は $\bar{1}\bar{1}0$ 方向を向いている。[100], [010]方向に磁場をかけるとき、 $M_0/2$ の磁化をもつ中間状態が現われるが、前章で述べた[100]と[010]のわずかな磁気異方性エネルギーの相違を考慮すると、[100]と[010]方向の磁場中での中間状態のスピン構造は異なる。一方[110]方向に磁場をかけると $H=H_2$ で $\bar{1}\bar{1}0$ 方向を向いた二つの部分格子のスピンの[010]方向に向き、 $M_0/\sqrt{2}$ の磁化をもつ状態に転移する。

絶対零度での磁気的自由エネルギーは次式で与えられる。

$$E = -\sum_{ij}' J_{ij} (g_j - 1)^2 \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j - \sum_i \mu_i \cdot (\mathbf{H} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{M}) \quad (1)$$

交換相互作用としては、c 面内、c 面間とも第 1, 第 2 近接のものを取り入れる。Zeeman エネルギーには、外部磁場の他に、Lorentz の局所場も考慮する必要がある。

磁化の測定から、実際に実現する磁気構造を一意的に決定することは出来ないが、幾つかの磁気構造に対して(1)式を用いた自由エネルギーの計算から [100], [010], さらに [110] 方向の磁化過程を説明することが出来る。

## (2) $\mathbf{Hc}_2$ の異方性

実験結果は  $\mathbf{Hc}_2$  には磁気異方性による磁化の相違が反映することを示す。磁化による効果として、電磁氣的相互作用と s-f 交換相互作用を介した電子のスピンの偏極を取り入れる。dirty な超伝導体に対して正当である次式を用いる。

$$H_{c2}(T) = H_{c2}^*(T) - 4\pi M(H_{c2}, T) - A [H_{c2}(T) + (4\pi + I'') M(H_{c2}, T)]^2 \quad (2)$$

$$A = 0.022\alpha / \lambda_{so} \cdot T_{co} \quad (3)$$

$$I' = 4\pi + I'' \quad I'' = (g_j - 1) I / N g g_j \mu_B^2 \quad (4)$$

ここで  $\alpha$  は Maki パラメータ,  $\lambda_{so}$  はスピン軌道相互作用の強さを示すパラメータ,  $T_{co}$  は磁性イオンを含まないときの超伝導転移温度である。 $4\pi M$  で表わされる項が、電磁氣的相互作用,  $I''M$  で表わされる項が、s-f 交換相互作用による効果を示す。 $H_{c2}^*(T)$  は磁性イオンを含まないときの軌道効果で決まる上部臨界磁場である。bct  $\text{LuRh}_4\text{B}_4$  ( $T_c = 8.61\text{K}$ ,  $(-dH_{c2}/dT)_{T_c} = 20.8\text{kOe/K}$ ) を用い,  $H_{c2}^*(T)$  は  $T_c = 7.80\text{K}$ ,  $(-dH_{c2}/dT)_{T_c} = 20.8\text{kOe/K}$  で決定される曲線とした。また  $H_{c2}$  に異方性はないとした。実験から  $H_{c2}$  と  $M$  が決まり, 条件  $H_{c2} = H_{c2}[100] = H_{c2}[001]$  からパラメータ  $I'$  と  $A$  が求められる。各温度での平均値で物理的に意味のある解は

$$\langle I' \rangle = 1112, \quad \langle A \rangle = 1.1 \times 10^{-6} \quad (5)$$

である。この解を用いると s-f 交換相互作用による電子のスピンの偏極の効果が電磁氣的相互作用による効果より、10倍以上の大きさをもつことがわかる。また(3), (4)式から s-f 交換相互作用定数  $I$  とスピン軌道相互作用の強さ  $\lambda_{so}$  が求められる。

$$I \simeq 74\text{K}, \quad \lambda_{so} = 2.81 \quad (6)$$

この  $\lambda_{so}$  の値は、この試料においては、スピン軌道相互作用が非常に強いことを示している。

## (3) 超伝導と磁気秩序の共存

ゼロ磁場においては  $T_N$  以下でも超伝導は保たれ超伝導と反強磁性は共存している。さらに [100], [010] 方向に磁場をかけたとき  $M_0/2$  の磁化をもつ中間状態が現われるが、この状態においても、交流帯磁率、電気抵抗は超伝導を示しており、ここでも共存していることがわかる。このことは  $M_0/2$  の磁化では超伝導をこわすには十分でないという  $\mathbf{Hc}_2$  の解析からも示

される。一方[110]方向に磁場をかけたとき、 $H_2$ の磁場での転移でも超伝導は保たれている可能性が強い。

## 第5章 まとめ

- (1) 正方晶 c 面内での  $T_N$  以下での磁化過程はメタ磁性であり、四回対称の磁気異方性を考慮した四つの部分格子モデルで説明出来る。その際スピンの互いに  $90^\circ$  の角度をなすスピン構造の存在に注意する必要がある。
- (2) 磁気異方性を反映した  $Hc_2$  の異方性において s-f 交換相互作用を介した電子のスピン偏極の効果が特に重要な役割をはたすことがわかった。また、s-f 交換相互作用は強磁性的であること、スピン軌道相互作用が非常に強いこともわかった。
- (3) ゼロ磁場下での反強磁性と超伝導の共存に加え  $H \parallel [100]$ ,  $[010]$  では、 $M_0/2$  の磁化をもつフェリ磁性と超伝導の共存も明らかとなった。

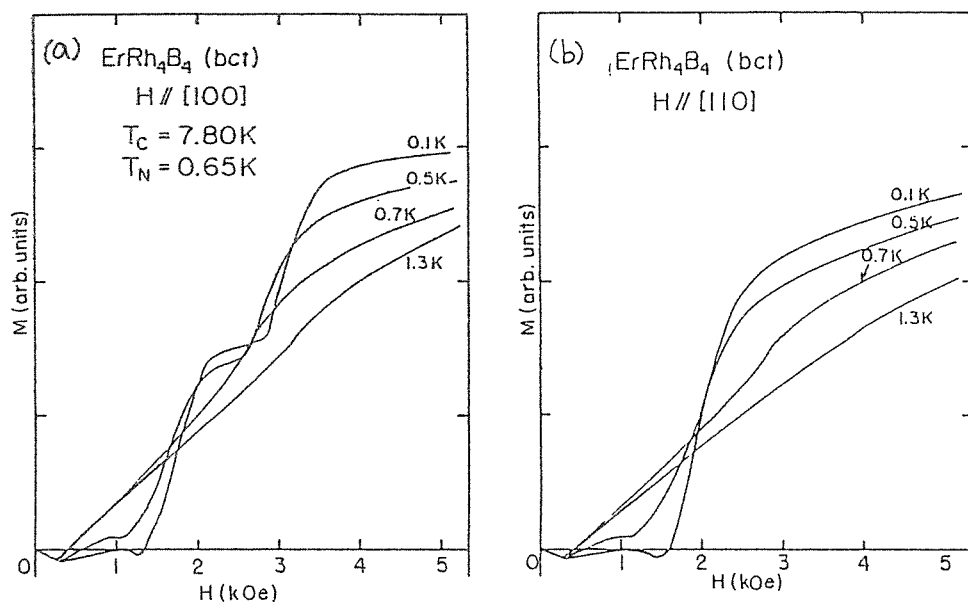


図 1

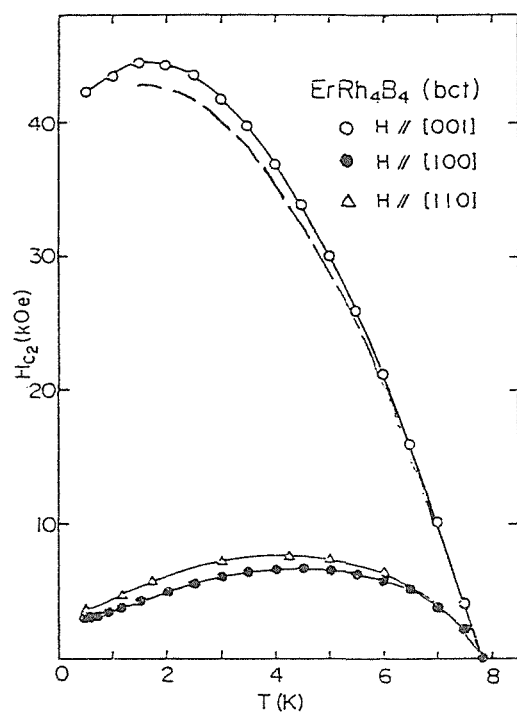


图 2



## 論文審査の結果の要旨

体心正方晶  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  単結晶の磁性と超伝導の研究は、反強磁性超伝導単結晶に関する世界最初の研究である。近年、磁性イオン(稀土類元素)が規則的に配列された三元化合物超伝導体において、磁気秩序と超伝導の相関の問題が、重要な研究対象となっている。

著者らは、強磁性超伝導体として著名な  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  (単純正方晶)やその関連化合物の研究を行っていたが、同物質の同質多形相として体心正方晶が存在することを見出し、その多結晶の研究で反強磁性と超伝導が共存することを発見した。従来の反強磁性超伝導の研究を一歩進めるためには、単結晶についての実験研究が不可欠であると考えて、努力した結果、岩崎は高周波溶解法を用いて、 $1.95 \times 1.25 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の単結晶試料の製作に成功した。この単結晶について、 $T_c (=7.80 \text{ K})$ 以下、ネール温度  $T_N (=0.65 \text{ K})$ を経て  $0.1 \text{ K}$  までの温度領域で、磁化、電気抵抗、交流帯磁率の測定を行い以下の結果と結論を得た。

- 1) c 軸([001] 方向)が強い磁化困難軸である。c 面内にも磁気異方性が現われ、[110] 方向が磁化困難軸、[100]、[010] 方向が容易軸である。容易軸方向の磁化は、 $T_N$  以下で2段の飛びを示し、飽和磁化を  $M_0$  とすると、中間状態では  $M_0/2$  の磁化を示す。一方[110]方向の磁化は1段で飛びその大きさは  $M_0/2$  と  $M_0$  の中間値を取ることが見出された。また磁場の増減に対し、磁化は履歴を示すことも明らかになった。すなわち、 $T_N$  以下では、この化合物は c 面内でメタ磁性を示し、容易軸方向の中間状態では、磁化が  $M_0/2$  のフェリ磁性状態であると解釈される。c 面内で生じるこのような磁化過程は、4 回対称の磁気異方性を反映して互いに直角に配置されるスピン構造を導入した4部分格子モデルで説明できる。
- 2) 上部臨界磁場の温度依存性にも大きな異方性が観測される。磁化と対応して、c 軸方向の  $H_{c2}$  は非常に大きく、また c 面内でも [100] 方向と [110] 方向では  $H_{c2}$  が異なる。この異方性を電磁氣的相互作用と s-f 交換相互作用を介した電子のスピン偏極を考慮して解析し、この物質では、後者の効果が非常に強い効果を持ち、s-f 交換相互作用は強磁性的符号を持つことが明らかになった。
- 3) 今迄報告されてきた磁性超伝導体では、強磁性と超伝導は共存しないが、反強磁性と超伝導が共存することは、かなり確立した事実である。本物質も  $T_N$  以下でも超伝導が破れない意味で、磁場が無い場合の結果には新しい知見はない。しかし、c 面内で [100] または [010] 方向に磁場をかけた中間状態ではフェリ磁性状態が存在し、一方その磁場で電気抵抗や交流帯磁率は超伝導状態にあることを示している。これらの測定結果は、フェリ磁性と超伝導が共存しうる事を示し、磁性と超伝導の競合の問題に新たに重要な寄与をもたらした。

以上世界で最初の体心正方晶  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  単結晶の試料作製、極低温実験及び結果の解析は、反強磁性超伝導体の研究に極めて重要な貢献を与えたものと評価できる。故に、岩崎秀夫が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することは明らかである。よって、岩崎秀夫提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。